

不活性気体の液体はガラス状態になり得るか？

金沢大・理 樋 渡 保 秋

アルゴン等の不活性気体の液体を凝固点以下の温度に急冷したとき、ガラス状態になり得るかどうかという問題をここでは計算機実験の結果を中心に話す。

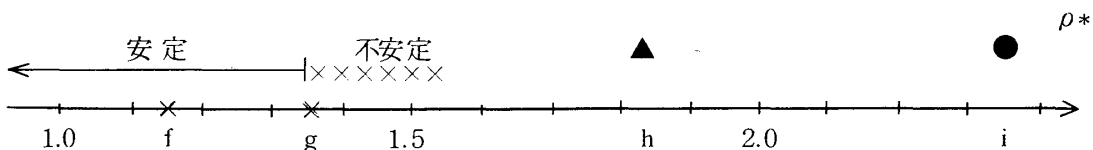
以下に示すように、このような簡単な物質族は通常実験室で行われている急冷速度では、ガラス化されないが、計算機実験で行われる急冷速度は、それよりはるかに大きいので、このような実験的な困難は一応避ける事が出来ると考えて良い。

アルゴン等の不活性気体原子間対ポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャル，Soft Coreポテンシャルでよく近似される。これらのモデルポテンシャルを用いた計算機実験には、文献 1)～6) がある。Soft-Coreポテンシャルの系は Scaling の性質があり、熱力学的状態を表わす変数は

$$\rho^* = \frac{N\sigma^3}{V} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/4}$$

一つになる。Lennard-Jones ポテンシャルの系では厳密に言えば勿論 T と V とは独立変数であるが、近似的には上の式を用いて ρ^* 一つに還元して考える事が出来るので以下の話では熱力学的状態変数として、この ρ^* だけ用いることにする。

文献 1)～6) の結果をこの ρ^* を用いて要約すると以下の如くで



上図で

- (イ) f は Soft Core System の凝固点で $\rho_f^* = 1.15$
- (ロ) g は文献 (4) にあるように $\rho_g^* \simeq 1.3 \sim 1.35$ の点で、この附近を境にして、 $\rho^* < \rho_g^*$ は安定な流動体であるが、 $\rho^* > \rho_g^*$ では不安定となり、系は時間と共に結晶化されてゆく。
- (ハ) i は文献 (1) によれば、安定なガラス状態が実現されている点。 h は同じ文献で少し

触れられているにすぎないが、この附近が安定なガラス状態と不安定な状態（結晶化）との境であるとされている。

上の様子は classical nucleation theory から予期されるものとよく類似している。

classical nucleation theoryによれば単位体積中に単位時間当りに生成する homogeneous nucleus の数は (Turnbull (1969))

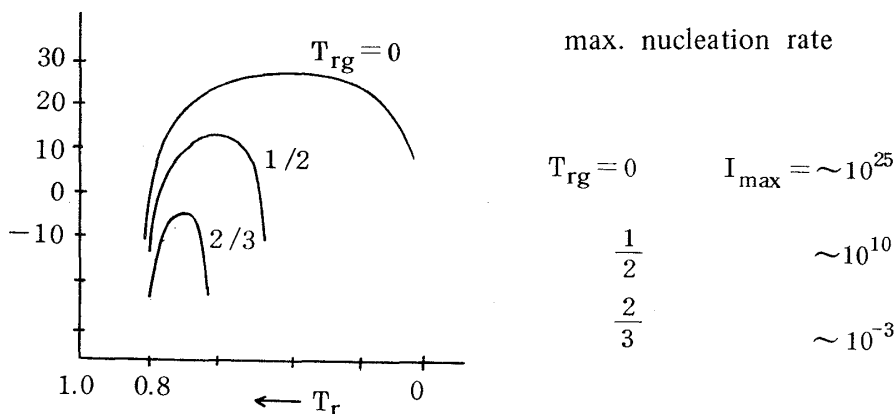
$$I (\text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}) = \frac{k_\eta}{\eta} \exp[-b \alpha^3 \beta / T_r (\Delta T_r)^2]$$

$$k_\eta = 10^{30} \text{ dyn cm}, \quad b = \frac{16}{3} \pi$$

$$\alpha \beta^{1/3} = \frac{1}{2}, \quad T_r = \frac{T}{T_m}, \quad \Delta T_r = 1 - T_r$$

$$\eta = 10^{-3.3} \exp[3.34 / (T_r - T_{rg})] \quad (\text{poise}) \quad T_{rg} : \text{パラメータ}$$

で与えられる。上のパラメータの値は分子性結晶のそれが用いられている。上の I を縦軸に T_r を横軸にとれば、下図の如くとなる。



この図から明らかなよう nucleation rate I はある適当な温度（過冷）領域で大きくその両側では著しく小さい。このことは先の ρ^* の図とよく類似している。

更にもう少し詳しく調べてみるとどうなるか。

計算機実験の max. nucleation rate はだいたい次の如く推定される。500 ケの系として（系の体積 $V (\text{cm}^3) = 10^{-20}$ ）

$$1 \div 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot 10^{-11} \text{ sec} = 10^{31} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$$

不活性気体の液体はガラス状態になり得るか？

この値は上の $\text{Trg} = 0$ のときと比較してもかなり大きい。このような不一致が生じた理由として以下の事が考えられる。

(1) Turnbullらが用いた η の値は ρ_g^* の近傍では

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{Trg} = 0 & \eta = 7.5 \text{ poise} & D = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ \frac{1}{2} & 2.5 \times 10^5 & 10^{-12} \\ \frac{2}{3} & \infty & 0 \end{array} \right]$$

となる。尚 D (拡散係数) は Stokes Einstein の式から算定した。一方計算機実験による結果は $D \lesssim 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 程度であるから Turnbull らの用いた η の値 ($\text{Trg} = 0$ としたときの値) は実際の値より 2 桁～3 桁大きい。これを考慮すれば上の max. nucleation rate の値の一致はかなり良くなる。

(2) 更により一致を得るには classical nucleation theory に用いられる bulk な過冷液体と微結晶 (nucleus) の界面エネルギーをより正しく評価しなければならないと思われるが、これは今後の理論的研究に待たねばならない。

以上見て来たように、細かく見れば色々問題はあるにせよ、大すじとしては classical nucleation theory でほぼ説明され得ることが分る。

$\rho^* \gtrsim 1.5$ の領域を今后より詳しく調べる事が必要であるが、このような簡単な物質でも急冷速度を大きくすれば、一応安定なガラス状態が得られる事をこれらの計算機実験の結果は予想しているものと思われる。classical nucleation theory を採用すれば、どの程度の急冷速度が必要であるかを推定することができる。上記の max. nucleation rate $10^{31}/\text{cm}^3 \text{ sec}$ を用いれば、この nucleation rate の大きい領域 (温度差 $\simeq 100 \text{ K}$ とする) を通過する間に生成する nucleus の数が 1 コ以内になければならないことから

$$v (\text{急冷速度}) \geq I V \Delta T \simeq 10^{33} V (\text{deg/sec})$$

V : 系の体積

となる。

このような粗い計算で見ると、実験室でこのような大きい v を得ることは不可能に近いものと思われる。このことから、アルゴン等の不活性気体の液体の安定なガラス状

樋渡保秋

態を実験室で得ることの可能性はほとんどないのかも知れない。

参 考 文 献

- 1) A. Rahman, M. J. Mandell and J. P. McTague, J. C. P. **64** (1976), 1564
- 2) M. J. Mandell, J. P. McTague and A. Rahman, J. C. P. **64** (1976), 3699
- 3) W. B. Streett, H. J. Raveche and R. D. Mountain, J. C. P. **61** (1974), 1960
- 4) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Oyawa, N. Ogita and A. Ueda, Prog. Theor. Phys. **52** (1974), 1105
- 5) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda, Proc. IUPAP Conference 1975 held at Budapest
- 6) 樋渡保秋, 松田博嗣, 小川 泰, 荻田直史, 上田 顕: 物性研究 **24** (1975), A90.

質 疑 討 論

戸田: diffusion constant D に対する引力の効果?

樋渡: 2 次的なもので, ほとんどきかない。

吉田: T_g は l_{ig} の不安定点 T_c と考えられぬか?

松田: T_c のように一様なものでなく, inhomogeneous なもので, 違うと思う。

大川: $|\mathbf{k}|$ で決まる diffuse な nucleus $\xrightarrow{\text{大きくなる}}$ 内部が安定構造をとる ($\mathbf{K}$) $\rightarrow$ spinodal decomposition 的。

instability と関係するのでは?

critical nucleus の大きさは?

樋渡: 80 ~ 100 $\text{\AA}$

二宮: σ , α 等に bulk の値を使っている事を考えれば, classical nucleation theory はよく合うと言えるのでは?

樋渡: その通り。

小川: topological な観点から見れば, 歪んだ Kelvin 多面体が成長していくのではないか?

紀本: 金属での critical nucleus の大きさは原子 1 $\text{\AA}$ 。